

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.
ПОДСЕКЦИЯ 1. УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ.**

583

- на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
5. Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S., Frantsuzova N.A., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V.44. – N 6. – P. 409 – 414.
 6. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.
 7. Трофимова А.С., Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C_3 - C_4 на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием. // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1034 – 1037.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ЦВЕТНОСТИ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ
А. В. Шандыбина**

Научные руководители, профессор Е. Н. Ивашкина, ассистент, Е. В. Дорожко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Натриевые соли сульфокислот, в промышленных объемах (крупнотоннажный синтез), в России производят из сульфокислот линейных алкилбензолов (ЛАБСК), полученных путем проведения ряда последовательных стадий: алкилирование бензола олефинами с числом атомов углерода в цепи от 9 до 14; сульфирование полученных линейных алкилбензолов (ЛАБ) и получение сульфированных ЛАБ (ЛАБС); нейтрализация ЛАБС с получением смеси поверхностно-активных веществ (ЛАБСК).

Синтетические моющие средства (СМС) обычно включают мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие моющим, смачивающим и антистатическим действием.

Сырьем для производства ЛАБС является алкилбензолсульфокислота (АБСК), которую получают в результате протекания следующих стадий: 1) дегидрирование парафинов с получением олефинов на Pt-катализаторе; 2) алкилирование бензола олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ). Процесс проводится с использованием HF-катализатора, который подвергают регенерации в аппарате колонного типа; 3) сульфирование ЛАБ с получением АБСК. ЛАБ сам по себе не является поверхностно-активным веществом, поэтому его подвергают сульфированию присоединению молекулы серного ангидрида SO_3 , в результате чего получается АБСК- алкилбензолсульфокислота.

Сульфирование возможно производить концентрированной серной кислотой, олеумом или серным ангидридом SO_3 . Однако при сульфировании серной кислотой, образовавшейся реакции в результате разбавления водой, она теряет свойства сульфоагента, что вынуждает вводить большое количество кислоты, необходимой для реакции. Эти недостатки можно устранить, если для сульфирования использовать серный ангидрид SO_3 . Наибольший интерес представляет процесс сульфирования, так как он определяет высокое качество АБСК. Высокий спрос на АБСК определяется содержанием алкилбензолсульфокислоты не менее 96 % масс., содержание несulfированных соединений не более 2% масс.

Важной качественной характеристикой является цвет АБСК, которая показывает степень сульфирования.

Значительный спрос на АБСК высокого качества диктует «жесткие» требования к контролю качества, не только готовой продукции, но и состава перерабатываемого сырья, который определяет оптимальные режимы проведения каждой из стадий комплексного производства [1].

Основной проблемой является ухудшение показателя цветности получаемой АБСК с течением времени (кислота темнеет в течение нескольких часов/недель), что неблагоприятно сказывается на возможности коммерциализации продукта.

Существует множество зарубежных патентов, в которых приводится информация по стабилизации цвета АБСК путем ее осветления.

Обычно процесс осветления осуществляется путем взаимодействия АБСК с протонным реагентом. Типичные протонные реагенты: вода, спирты формулы $R(OCH_2CH_2)_n$, глицерин, этаноламин, диэтанолламин и триэтанолламин.

АБСК обрабатывают протонным реагентом в диапазоне концентраций от 0,50 до 15,0 масс. по отношению к массе АБСК. Наиболее часто используются протонные реагенты с концентрацией 4 – 10 % масс. Наиболее предпочтительным окислителем является пероксид водорода, который может быть использован в различных формах и концентрациях. Форма выбора представляет собой водный раствор, с концентрацией в диапазоне от 0,10 до 70 %, в расчете на общую массу раствора. Более предпочтительная концентрация находится в диапазоне от 30 до 50 %. АБСК контактирует с протонным реагентом при температуре от около 0 ° С до приблизительно 80 ° С, в течение времени, достаточного для получения гомогенной смеси при перемешивании. Наиболее предпочтительная температура - от 25 ° С до 50 ° С. Получившаяся смесь имеет цвет от 2 до 8 ед. Клетта. Также отмечается, что цвет получаемой кислоты, тем не менее, не является достаточно стабильным. Она должна быть превращена в соли сульфокислот как можно скорее после осветления, иначе снова приобретет темный цвет [2].

Окраску жидкостей определяют визуально одним из методов, приведенных ниже, путем сравнения с соответствующими эталонами. Цветность или цвет является условно принятой количественной характеристикой для жидкостей, имеющих незначительную окраску.

Для исследования стабильности показателя цветности АБСК был использован эталонный метод оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости коричневых оттенков. Эталонные растворы коричневых оттенков готовили в соответствии с ОФС 42-0050-07 (ГФ XII) [3,4].

В результате использовали методики приготовления исследуемых растворов, исходных растворов, стандартных растворов и эталонов. Провели сравнение цвета исследуемых растворов и эталонами .

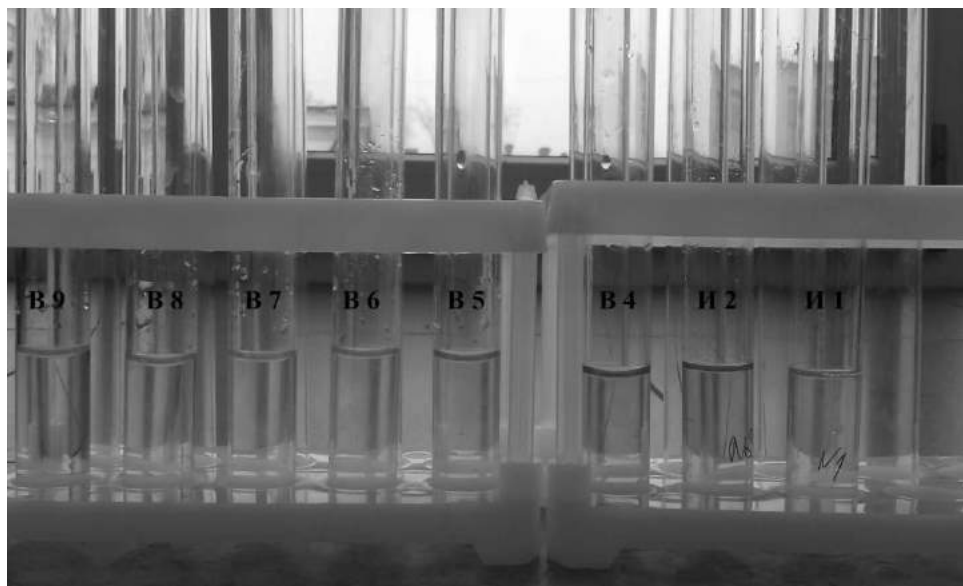


Рис.1 Оценка испытуемого раствора АБСК по 1 методу

В9,В8,В7,В6,В5,В4-эталонные шкалы коричневых оттенков; И1,И2- исследуемые растворы.

В результате получается, что исследуемый раствор №1 выдерживает испытание по цвету с эталоном В5, но по методу 1 не выдерживает.

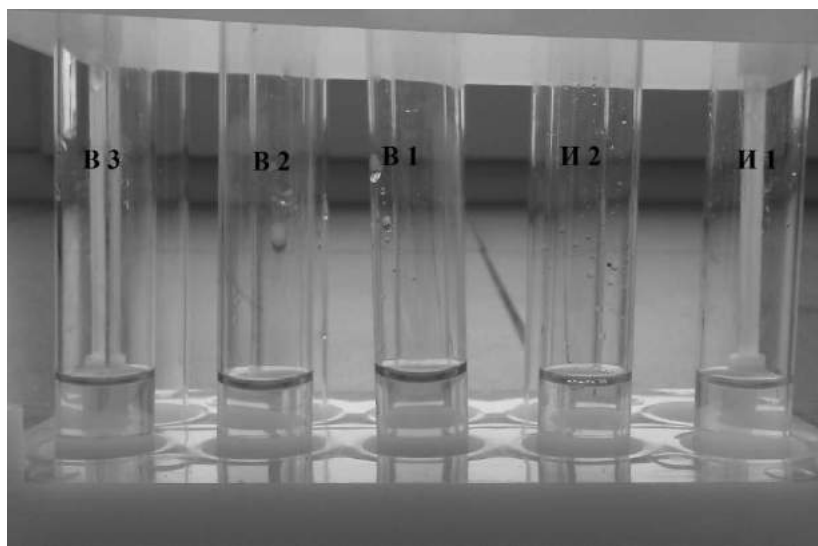


Рис.2 Оценка испытуемого раствора АБСК по 2 методу

Исследуемый раствор №2 выдерживает испытание по цвету с эталоном В3, но по методу 2 не выдерживает.

Проведенные исследования позволили определить степень окраски растворов алкилбензолсульфокислоты эталонным методом оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости коричневых оттенков. Результаты исследований показали, что два раствора исследуемой АБСК разной концентрации имеют окраску коричневых оттенков, соответственно с увеличением концентрации увеличивается степень окраски. Свежеполученная кислота прозрачного цвета, но в процессе «старения» она становится тёмно-коричневого цвета.

Также в ходе работы по определению цвета использовали метод УФ-спектроскопии. Определили, что УФ-спектроскопия не чувствительна к цветности алкилбензолсульфокислоты.

Литература

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. – 2011. – 429 с.
2. Бокин А.И., Балаев А.В. Моделирование процесса дегидрирования метилбутенов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем железосодержащего катализатора // Катализ в промышленности.–2004.– №6. – С.25 – 29 с
3. ОФС 42-0050-07 (ГФ XII). Государственная фармакопейная статья №12.
4. Color stabilization of alkylarenesulfonic acids. Pat. US2880235. MonsantoChemicals. 2011.

**РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУНОГО
ДИСТИЛЛЯТА НА ОСНОВании ДАННЫХ О ФРАКЦИОННОМ СОСТАВЕ И ПЛОТНОСТИ
ФРАКЦИИ**

Т. А. Шафран, Г. Ю. Назарова

Научный руководитель, профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

При моделировании процессов глубокой переработки нефтяного сырья возникает ряд трудностей, одной из которых является сложность идентификации группового углеводородного состава тяжелых фракций сырьевого потока (фракционный состав 350–580°C), необходимого для оценки термодинамических параметров реакций процесса и детализации схемы химических превращений.

На сегодняшний день, как правило, в лабораториях нефтеперерабатывающих заводов химические анализы по определению группового состава сырья не осуществляются на регулярной основе, при этом, измерение физико-химических свойств нефтяных фракций (фракционный состав, плотность, вязкость, содержание общей серы и др.), согласно графикам контроля, осуществляется ежедневно. Эти данные могут быть использованы в качестве основы, при разработке расчетного метода определения группового состава тяжелых фракций углеводородов.

Поэтому актуальной задачей является определение группового состава (мольного содержания парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов) тяжелой нефтяной фракции сырьевого потока каталитического крекинга в зависимости от фракционного состава и плотности.

Работы по связи фракционного и группового состава тяжелых фракций ведутся с 60-ых годов. В литературных данных представлены запатентованные корреляции (TOTAL, n-d-M, API) физико-химических свойств с групповым составом нефтяных фракций [1,2]. Но каждый метод имеет ряд ограничений по диапазону применения. Так, например, метод TOTAL позволяет определить содержание лишь ароматических углеводородов во фракции, а метод n-d-M направлен на изучение структурно-группового состава фракции, а именно содержание углерода в парафиновых, нафтеновых и ароматических структурах, при этом позволяет определить среднее число ароматических и нафтеновых колец во фракции.

Наиболее полный групповой состав позволяет определить метод API – обобщенный метод прогнозирования мольной долевой концентрации парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в тяжелых фракциях углеводородов.

В данной работе предложен метод расчета группового состава сырья каталитического крекинга в зависимости от фракционного состава сырья и плотности. Схематично данный подход изображен на рисунке 1.

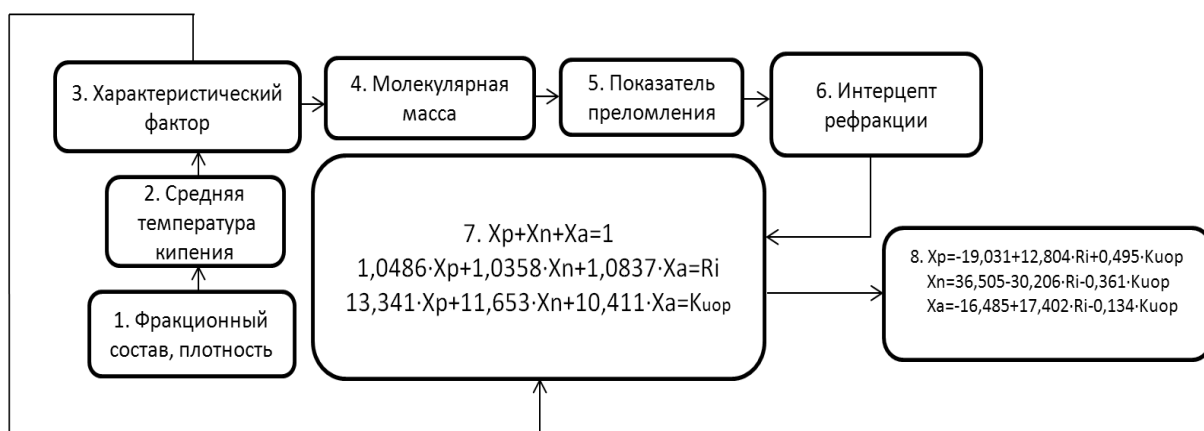


Рис. 1 Алгоритм расчёта группового состава сырья каталитического крекинга

Ниже представлены основные этапы расчета группового состава сырья каталитического крекинга, по